

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107160
(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.CI.

G01T 1/00
C09K 11/00
C09K 11/61
C09K 11/62
C09K 11/64
C09K 11/85
G21K 4/00

(21)Application number : 2001-299934

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : IWABUCHI YASUO
KASHIWATANI MAKOTO

(54) RADIATION IMAGE CONVERTING PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation image converting panel having improved sensitivity.
SOLUTION: The radiation image converting panel has a phosphor layer formed by a vapor deposition method. The phosphor layer is formed of a phosphor having a cesium chloride crystal structure and has main growth direction of (110) or (100).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-107160

(P2003-107160A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 1 T 1/00

C 0 9 K 11/00

11/61

11/62

11/64

識別記号

CPF

F I

G 0 1 T 1/00

C 0 9 K 11/00

11/61

11/62

11/64

テ-マコード*(参考)

B 2 G 0 8 3

B 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-299934 (P2001-299934)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岩渕 康夫

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

(72) 発明者 柏谷 誠

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線像変換パネル

(57) 【要約】

【課題】 感度の向上した放射線像変換パネルを提供する。

【解決手段】 気相堆積法により形成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルであって、蛍光体層が、塩化セシウム型の結晶構造を有する蛍光体からなっていて、主な成長方向が(110)あるいは(100)方向である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相堆積法により形成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層が、塩化セシウム型の結晶構造を有する蛍光体からなり、主な成長方向が(110)あるいは(100)方向であるこ



[ただし、M^{III}はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し；M^{III}はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；X'及びX''はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、0≤a<0.5、0≤b<0.5、0<z<1.0の範囲内の数値を表す]を有するハロゲン化セシウム系輝尽性蛍光体である請求項2に記載の放射線像変換パネル。

【請求項4】 基本組成式(1)において、AがEuであり、そしてzが $1 \times 10^{-4} \leq z \leq 0.1$ の範囲内の数値である請求項3に記載の放射線像変換パネル。

【請求項5】 蛍光体層が、蛍光体もしくはその原料を含む蒸発源を加熱することによって発生する物質を基板上に蒸着させた後、該基板を熱処理することにより形成されたものである請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蓄積性蛍光体を利用する放射線画像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 X線などの放射線が照射されると、放射線エネルギーの一部を吸收蓄積し、そのうち可視光線や赤外線などの電磁波(励起光)の照射を受けると、蓄積した放射線エネルギーに応じて発光を示す性質を有する蓄積性蛍光体(輝尽発光を示す輝尽性蛍光体等)を利用して、この蓄積性蛍光体を含有するシート状の放射線像変換パネルに、被検体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線を照射して被検体の放射線画像情報を一旦蓄積記録した後、パネルにレーザ光などの励起光を走査して順次発光光として放出させ、そしてこの発光光を光電的に読み取って画像信号を得ることからなる、放射線画像記録再生方法が広く実用に共されている。読み取

とを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項2】 蛍光体が蓄積性蛍光体である請求項1に記載の放射線像変換パネル。

【請求項3】 蓄積性蛍光体が、基本組成式(1)：

[$CsX \cdot aM^{III}X' 2 \cdot bM^{III}X'' 3 : zA \dots \dots (1)$ りを終えたパネルは、残存する放射線エネルギーの消去が行われた後、次の撮影のために備えられて繰り返し使用される。]

【0003】 放射線画像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シートともいう)は、基本構造として、支持体とその上に設けられた蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。また、蛍光体層の上面(支持体に面していない側の面)には通常、保護層が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0004】 蛍光体層としては、蓄積性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるもの、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まない蓄積性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、および蓄積性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されているものなどが知られている。

【0005】 上記放射線画像記録再生方法の別法として本出願人による特願2000-400426号明細書には、従来の蓄積性蛍光体における放射線吸収機能とエネルギー蓄積機能とを分離して、少なくとも蓄積性蛍光体(エネルギー蓄積用蛍光体)を含有する放射線像変換パネルと、放射線を吸収して紫外乃至可視領域に発光を示す蛍光体(放射線吸収用蛍光体)を含有する蛍光スクリーンとの組合せを用いる放射線画像形成方法が提案されている。この方法は、被検体を透過などした放射線をまず、該スクリーンまたはパネルの放射線吸収用蛍光体により紫外乃至可視領域の光に変換した後、その光をパネルのエネルギー蓄積用蛍光体にて放射線画像情報として蓄積記録する。次いで、このパネルに励起光を走査して発光光を放出させ、この発光光を光電的に読み取って画像信号を得るものである。このような放射線像変換パネルおよび蛍光スクリーンも、本発明に包含される。

【0006】 放射線画像記録再生方法(および放射線画像形成方法)は上述したように数々の優れた利点を有する方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルにあっても、できる限り高感度であってかつ画質(鮮鋭度、粒状性など)の良好な画像を与えるものであることが望まれている。

【0007】 感度および画質を高めることを目的として、例えば特公平6-77079号公報に記載されているように、蛍光体層を気相堆積法により形成することからなる放射線像変換パネルの製造方法が提案されている。気相堆積法には蒸着法やスパッタ法などがあり、例

えは蒸着法は、蛍光体またはその原料からなる蒸発源を抵抗加熱器や電子線の照射により加熱して蒸発源を蒸発、飛散させ、金属シートなどの基板表面にその蒸発物を堆積させることにより、蛍光体の柱状結晶からなる蛍光体層を形成するものである。

【0008】気相堆積法により形成された蛍光体層は、結合剤を含有せず、蛍光体のみからなり、蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。このため、励起光の進入効率や発光光の取出し効率を上げることができるので高感度であり、また励起光の平面方向への散乱を防ぐことができるので高鮮鋭度の画像を与えることができる。

【0009】特許第3130632号公報には、輝尽性蛍光体層が、成長速度の最も速い方向に垂直な結晶格子面について粉末法のX線回折装置によりX線入射角10°から35°までの範囲で測定したときのX線回折パターンにおいて、第2ピーク強度I₂と第1ピーク強度I₁の比I₂/I₁が0.3以下となるように、結晶格子面の方向が揃っている放射線像変換パネルが開示されている。しかしながら、この公報には、輝尽性蛍光体層を構成する蛍光体の結晶構造や結晶格子面（配向面）についての説明はなく、実施例において具体例としてR_bB_r:T₁輝尽性蛍光体が挙げられ、(422)面、(220)面または(200)面の配向が強いことが記載されているのみである。なお、R_bB_r:T₁輝尽性蛍光体の結晶構造は岩塩型構造である。

【0010】



【ただし、M^{III}はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し；M^{III}はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；X'及びX''はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、T₁及びB₁からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、0≤a<0.5、0≤b<0.5、0<z<1.0の範囲内の数値を表す】

【0015】上記基本組成式(I)において、AがEuであり、そしてzが1×10⁻⁴≤z≤0.1の範囲内の数値であることが好ましい。なお、本発明において付活剤濃度を表すzは、蛍光体層中に存在する付活剤の平均濃度を意味する。

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、気相堆積法により形成した蛍光体層の結晶構造と感度との関係について検討した結果、結晶構造が塩化セシウム型構造の蛍光体からなる蛍光体層では、主な成長方向が(110)あるいは(100)方向であること、つまりX線回折パターンにおいて、(110)面あるいは(100)面の配向が強い場合に感度が高いことを見い出した。ここで(100)面とは、結晶成長方向としては、(200)面、(300)面などと同義である。また、この配向面の揃った蛍光体層を熱処理することにより、感度が飛躍的に向上することを見い出し、本発明に到達したものである。

【0011】従って、本発明の目的は、感度の向上した放射線像変換パネルを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、気相堆積法により形成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層が、塩化セシウム型の結晶構造を有する蛍光体からなり、主な成長方向が(110)あるいは(100)方向であることを特徴とする放射線像変換パネルにある。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の放射線像変換パネルにおいて、蛍光体は、蓄積性蛍光体であることが好ましく、特に下記基本組成式(I)を有するハロゲン化セシウム系輝尽性蛍光体であることが好ましい。

【0014】



【0016】蛍光体層は、蛍光体もしくはその原料を含む蒸発源を加熱することによって発生する物質を基板上に蒸着させた後、該基板を熱処理することにより形成されたものであることが好ましい。

【0017】以下に、本発明の放射線像変換パネルについて詳細に説明する。本発明において、放射線像変換パネルの蛍光体層は、気相堆積法により形成されたものであり、よって結合剤を含有せず、蛍光体のみからなる。蛍光体層は、蛍光体の柱状結晶がほぼ厚み方向に成長した層であり、柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。

【0018】また、蛍光体層を構成する蛍光体は、X線回折法によりその結晶構造を解析した場合に、塩化セシウム型構造を有し、主な配向面が(110)面の場合には、そのX線回折パターンにおいて回折ピーク強度が最大となる配向面は(110)面であり、かつ(110)面の回折ピーク強度I₁₁₀と(211)面の回折ピーク強度I₂₁₁の比、すなわちI₂₁₁/I₁₁₀は、下記式を満足する。

$$I_{211}/I_{110} < 0.4$$

【0019】主な配向面が(100)面の場合には、そのX線回折パターンにおいて回折ピーク強度が最大とな

る配向面は(100)面であり、かつ(100)面の回折ピーク強度I₁₀₀と(211)面の回折ピーク強度I₂₁₁の比、すなわち、I₂₁₁/I₁₀₀は、下記式を満足する。

$$I_{211}/I_{100} < 0.4$$

ここで、例えば、(100)面と(200)面のように結晶成長方向として同義の場合は、最大のピーク強度を示す面を回折強度として採用した。

【0020】蛍光体の主な成長方向が(110)あるいは(100)方向である場合、熱処理後に高いPSLが得られるメカニズムについては明確でないが、以下のように推測している。熱処理により高いPSLが得られるのは、蒸着直後は不均一であってEu、あるいはEu²⁺などのEu化合物が加熱により拡散し均一化することで、Euが効率良く光ることができるようになった為である。ここで熱処理で拡散するためには、結晶性がよい(結晶粒界などがない)柱状結晶を造る必要があるが、CsBrEu²⁺は一価金属母体中に二価金属のEuを含ませるため、その価数の違いから柱状性が乱れるという問題がある。しかし、(100)あるいは(100)方向に成長したCsBrEu²⁺は、結晶成長を妨げるEu²⁺が存在しても、他の結晶成長方向より結晶性の良い(結晶粒界などがない)柱状が得ることができる為熱処理により高いPSLが得られる。

【0021】次に、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法について、蓄積性蛍光体からなる蛍光体層を気相堆積法の一種である電子線蒸着法により形成する場合を例にとって詳細に述べる。電子線蒸着法によれば、形



で表されるハロゲン化セシウム系輝尽性蛍光体を挙げることができる。ただし、M^{II}はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し、M^{III}はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し、そしてAはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表す。XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；X'及びX''はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。a、b及びzはそれぞれ、0≤a<0.5、0≤b<0.5、0<z<1.0の範囲内の数値を表す。

【0025】上記基本組成式(I)中のXとしては少なくともBrを含んでいることが好ましい。Aとしては特にEuであることが好ましい。zは1×10⁻⁴≤z≤

状が良好で配列の整った柱状結晶が得られる。

【0022】蛍光体層形成のための基板は、通常は放射線像変換パネルの支持体を兼ねるものであり、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができるが、特に好ましい基板は、石英ガラスシート、サファイアガラスシート；アルミニウム、鉄、スズ、クロムなどからなる金属シート；アラミドなどからなる樹脂シートである。公知の放射線像変換パネルにおいて、パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明で用いられる基板についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、基板の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に下塗層(接着性付与層)、光反射層あるいは光吸収層などの補助層が設けられている場合には、それらの補助層の表面であってもよい)には微小な凹凸が形成されていてもよい。

【0023】蓄積性蛍光体は、塩化セシウム型の結晶構造をとりうる蛍光体であり、波長が400~900nmの範囲の励起光の照射により、300~500nmの波長範囲に輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が好ましい。

【0024】そのような輝尽性蛍光体の代表的な例としては、基本組成式(I)：

$$3:zA \quad \dots (I)$$

0.1の範囲内の数値であることが好ましい。また、基本組成式(I)には、必要に応じて、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を添加物として、Cs 1モルに対して、0.5モル以下の量で加えてもよい。

【0026】ただし、本発明において蛍光体は蓄積性蛍光体に限定されるものではなく、CsX系(Xはハロゲンである)蛍光体など、X線等の放射線を吸収して紫外乃至可視領域に(瞬時)発光を示す蛍光体であってもよい。

【0027】多元蒸着(共蒸着)により蛍光体層を形成する場合には、まず蒸発源として、上記蓄積性蛍光体の母体成分を含むものと付活剤成分を含むものからなる少なくとも二個の蒸発源を用意する。多元蒸着は、蛍光体の母体成分と付活剤成分の蒸気圧が大きく異なる場合に、その蒸着速度を各々制御することができる好ましい。各蒸発源は、所望とする蓄積性蛍光体の組成に応じて、蛍光体の母体成分および付活剤成分それぞれのみから構成されていてもよいし、添加物成分などとの混合物であってもよい。また、蒸発源は二個に限定されるものではなく、例えば別に添加物成分などからなる蒸発源

を加えて三個以上としてもよい。

【0028】蛍光体の母体成分は、母体を構成する化合物それ自体であってもよいし、あるいは反応して母体化合物となりうる二以上の原料の混合物であってもよい。また、付活剤成分は、一般には付活剤元素を含む化合物であり、例えば付活剤元素のハロゲン化物や酸化物が用いられる。

【0029】付活剤がEuである場合に、付活剤成分のEu化合物におけるEu²⁺化合物のモル比が70%以上であることが好ましい。一般に、Eu化合物にはEu²⁺とEu³⁺が混合して含まれているが、所望とする輝尽発光（あるいは瞬時発光であっても）はEu²⁺を付活剤とする蛍光体から発せられるからである。Eu化合物はEuBr_xであることが好ましく、その場合に、xは2.0≤x≤2.3の範囲内の数値であることが好ましい。xは、2.0であることが望ましいが、2.0に近づけるとすると酸素が混入しやすくなる。よって、実際にはxは2.2付近でBrの比率が比較的高い状態が安定している。

【0030】蒸発源は、その含水量が0.5重量%以下であることが好ましい。蒸発源となる蛍光体母体成分や付活剤成分が、例えばEuBr、CsBrのように吸湿性である場合には特に、含水量をこのような低い値に抑えることは突沸防止などの点から重要である。蒸発源の脱水は、上記の各蛍光体成分を減圧下で100～300°Cの温度範囲で加熱処理したり、あるいは窒素雰囲気などの水分を含まない雰囲気中で、該成分の融点以上の温度で数十分乃至数時間加熱することにより行うことができる。

【0031】蒸発源の相対密度は、80%以上98%以下であることが好ましく、より好ましくは90%以上96%以下である。ここで、相対密度とは、蛍光体またはその原料固有の密度に対する蒸発源の実際の密度の割合を意味する。例えば、相対密度80%以上は、CsBr≥3.5 g/cm³、EuBr₂≥4.4 g/cm³を意味する。蒸発源が相対密度の低い粉体状態であると、蒸着の際に粉体が飛散するなどの不都合が生じたり、蒸発源の表面から均一に蒸発しないで蒸着膜の膜厚が不均一となったりする。よって、安定した蒸着を実現するためには蒸発源の密度がある程度高いことが望ましい。上記相対密度とするには一般に、粉体を20 MPa以上の圧力で加圧成形したり、あるいは融点以上の温度で加熱溶融して、タブレット（錠剤）の形状にする。ただし、蒸発源は必ずしもタブレットの形状である必要はない。

【0032】なお、蒸発源、特に蛍光体母体成分を含む蒸発源は、アルカリ金属不純物（すなわち、蛍光体の構成元素以外のアルカリ金属）の含有量が10 ppm以下であり、そしてアルカリ土類金属不純物（すなわち、蛍光体の構成元素以外のアルカリ土類金属）の含有量が1 ppm以下であることが望ましい。このような蒸発源

は、アルカリ金属やアルカリ土類金属など不純物の含有量の少ない原料を使用することにより調製することができる。これによって、不純物の混入が少ない蒸着膜を形成することができるとともに、そのような蒸着膜は発光量が増加する。

【0033】上記蒸発源、及び基板を蒸着装置内に設置し、装置内を排気して1×10⁻⁵～1×10⁻²Pa程度の真空中とする。このとき、真空中をこの程度に保持しながら、Arガス、Neガスなどの不活性ガスを導入してもよい。また、装置内の雰囲気中の水分圧を、ディフュージョンポンプとコールドトラップの組合せなどを用いることにより、7.0×10⁻³Pa以下にすることが好ましい。

【0034】次に、二つの電子銃から電子線をそれぞれ発生させて各蒸発源に照射する。このとき、電子線の加速電圧を1.5 kV以上で、5.0 kV以下に設定することが望ましい。電子線の照射により、蒸発源である蓄積性蛍光体の母体成分や付活剤成分等は加熱されて蒸発、飛散し、そして反応を生じて蛍光体を形成するとともに基板表面に堆積する。この際に、各電子線の加速電圧などを調整することにより、各蒸発源の蒸発速度を制御してもよい。蛍光体の堆積する速度、すなわち蒸着速度は、一般には0.1～1000 μm/分の範囲にあり、好ましくは1～100 μm/分の範囲にある。なお、電子線の照射を複数回に分けて行って二層以上の蛍光体層を形成することもできる。また、蒸着の際に必要に応じて被蒸着物（基板）を冷却または加熱してもよい。

【0035】本発明においては、蒸着終了後に蛍光体層を加熱処理（アニール処理）することが望ましい。この加熱処理により、発光中心であるEu²⁺が蛍光体層の厚み方向に熱拡散するので、蛍光体層からの発光量を増加させることができる。加熱処理は一般に、窒素雰囲気など水分を含まない雰囲気中で、50～300°Cの範囲の温度で、1～10時間かけて行う。減圧下で行ってもよい。

【0036】一元蒸着（疑似一元蒸着）の場合には、蒸発流に垂直な方向（基板に平行な方向）に上記蛍光体母体成分と付活剤成分とを分離して含む一個の蒸発源を用意することが好ましい。そして、蒸着に際しては、一つの電子線を用いて、蒸発源の母体成分領域および付活剤成分領域各々に電子線を照射する時間（滞在時間）を制御することにより、均一な組成の蓄積性蛍光体からなる蒸着膜を形成することができる。

【0037】或は、蒸発源として蓄積性蛍光体自体を用いる一元蒸着であってもよく、その場合にも、上述のようにして含水量を0.5重量%以下としたものを用いる。また、蒸発源の蛍光体はアルカリ金属不純物の含有量が10 ppm以下であり、そしてアルカリ土類金属不純物の含有量が1 ppm以下であることが望ましい。

【0038】またあるいは、上記蓄積性蛍光体からなる蒸着膜を形成するに先立って、蛍光体の母体のみからなる蒸着膜を形成してもよい。これによって、より一層柱状結晶性の良好な蒸着膜を得ることができる。なお、蛍光体からなる蒸着膜中の付活剤など添加物は、特に蒸着時の加熱および／または蒸着後の加熱処理によって、蛍光体母体からなる蒸着膜中に拡散するために、両者の境界は必ずしも明確ではない。

【0039】このようにして、蓄積性蛍光体からなる柱状結晶がほぼ厚み方向に成長した層が得られる。蛍光体層の層厚は、通常は50～1000μmの範囲にあり、好ましくは200μm～700mmの範囲にある。

【0040】なお、本発明において、気相堆積法は上記電子線蒸着法に限られるものではなく、抵抗加熱法、スパッタ法、化学蒸着(CVD)法など公知の他の方法を利用することも可能である。これら他の蒸着法および気相堆積法の詳細は、公報を含む公知の各種の文献に記載されており、それらを参照することができる。

【0041】基板は必ずしも放射線像変換パネルの支持体を兼ねる必要はなく、蛍光体層形成後、蛍光体層を基板から引き剥がし、別に用意した支持体上に接着剤を用いるなどして接合して、支持体上に蛍光体層を設ける方法を利用してもよい。あるいは、蛍光体層に支持体(基板)が付設されていなくてもよい。

【0042】この蛍光体層の表面には、放射線像変換パネルの搬送および取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、保護層を設けることが望ましい。保護層は、励起光の入射や発光光の出射に殆ど影響を与えないように、透明であることが望ましく、また外部から与えられる物理的衝撃や化学的影響から放射線像変換パネルを充分に保護することができるように、化学的に安定で防湿性が高く、かつ高い物理的強度を持つことが望ましい。

【0043】保護層としては、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、有機溶媒可溶性フッ素系樹脂などの透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護層形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、保護層中には酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、アルミナ等の光散乱性微粒子、ペーフルオロオレフィン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の滑り剤、およびポリイソシアネート等の架橋剤など各種の添加剤が分散含有されていてもよい。保護層の層厚は一般に、高分子物質からなる場合には約0.1～20μmの範囲にあり、ガラス等の無機化合物からなる場合には100～1000μmの範囲にある。

【0044】保護層の表面にはさらに、保護層の耐汚染

性を高めるためにフッ素樹脂塗布層を設けてもよい。フッ素樹脂塗布層は、フッ素樹脂を有機溶媒に溶解(または分散)させて調製したフッ素樹脂溶液を保護層の表面に塗布し、乾燥することにより形成することができる。フッ素樹脂は単独で使用してもよいが、通常はフッ素樹脂と膜形成性の高い樹脂との混合物として使用する。また、ポリシロキサン骨格を持つオリゴマーあるいはペーフルオロアルキル基を持つオリゴマーを併用することもできる。フッ素樹脂塗布層には、干渉むらを低減させて更に放射線画像の画質を向上させるために、微粒子フィラーを充填することもできる。フッ素樹脂塗布層の層厚は通常は0.5μm乃至20μmの範囲にある。フッ素樹脂塗布層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などのような添加成分を用いることができる。特に架橋剤の添加は、フッ素樹脂塗布層の耐久性の向上に有利である。

【0045】上述のようにして本発明の放射線像変換パネルが得られるが、本発明のパネルの構成は、公知の各種のバリエーションを含むものであってもよい。たとえば、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、上記の少なくともいずれかの層を、励起光を吸収し発光光は吸収しないような着色剤によって着色してもよい(特公昭59-23400号公報参照)。

【0046】

【実施例】【実施例1】

(1) 原料

原料として、純度4N以上の臭化セシウム(CsBr)、および純度3N以上の臭化ユーロピウム(EuBr_x、x=2.2)を使用した。各原料中の微量元素をICP-Ms法(誘導結合高周波プラズマ分光分析-質量分析法)により分析した結果、CsBr中のCs以外のアルカリ金属(Li、Na、K、Rb)は各々10ppm以下であり、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr、Ba)など他の元素は2ppm以下であった。また、EuBr_x中のEu以外の希土類元素は各々20ppm以下であり、他の元素は10ppm以下であった。これらの原料は、吸湿性が高いので露点-20℃以下の乾燥雰囲気を保ったデシケータ内で保管し、使用直前に取り出すようにした。

【0047】(2) CsBr蒸発源の作製

CsBr粉末31gをジルコニア製粉末成形用(内径:25mm)ダイスに入れ、粉末金型プレス成形機(テーププレスTB-5型、エヌピーエーステム(株)製)にて50MPaの圧力で加圧し、タブレット(直径:25mm、厚さ:15mm)に成形した。このとき、CsBr粉末に掛かった圧力は約80MPaであった。次に、このタブレットに真空乾燥機にて温度200℃で2時間の真空乾燥処理を施した。得られたタブレットの密度は4.2g/cm³であり、熱重量分析法により求めた含水量は0.3重量%であった。

【0048】(3) EuBr_x蒸発源の作製

EuBr_x (x ≈ 2.2) 粉末 25 g をジルコニア製粉末成形用のダイスに入れ、粉末金型プレス成形機にて 50 MPa の圧力で加圧し、タブレット（直径：25 mm、厚さ：10 mm）に成形した。このとき、EuBr_x粉末に掛かった圧力は約 80 MPa であった。次に、このタブレットに真空乾燥機にて温度 200°C で 2 時間の真空乾燥処理を施した。得られたタブレットの密度は 5.1 g/cm³ であり、熱重量分析法により求めた含水量は 0.5 重量% であった。

【0049】(4) 蛍光体層の形成

支持体として、順にアルカリ洗浄、純水洗浄、及び IPA 洗浄を施した合成石英基板を用意し、蒸着装置内の基板ホルダーに設置した。上記 CsBr 蒸発源および EuBr_x 蒸発源を装置内の所定位置に配置した後、装置内を排気して 1×10^{-3} Pa の真空中度とした。このとき、真空排気装置としてロータリーポンプ、メカニカルプースタ および ターボ分子ポンプの組合せを用いた。次に、基板の蒸着面とは反対側に位置したシーズヒータで、石英基板を 200°C に加熱した。蒸発源それぞれに電子銃で加速電圧 4.0 kV の電子線を照射して、10 μm/分の速度で共蒸着させ、CsBr : Eu 輝尽性蛍光体を堆積させた。このとき、各々の電子銃のエミッション電流を調整して (CsBr 電流値 : 100 mA, EuBr_x 電流値 : 30 mA)、輝尽性蛍光体における Eu/Cs モル濃度比が 0.003/1 となるようにした。また、蒸着時に、蒸着装置内の雰囲気ガスを質量分析器を用いて測定、算出したところ、蒸着雰囲気中の水分圧は 4.0×10^{-3} Pa であった。

【0050】蒸着終了後、装置内を大気圧に戻し、装置から石英基板を取り出した。この蒸着膜を有する石英基板を石英ポートの中に置き、これをチューブ炉の炉芯に挿入して、窒素雰囲気下、200°C の温度で 2 時間熱処理した。熱処理前および熱処理中、炉芯内をロータリーポンプで約 10 Pa まで真空に引いて、蒸着膜に吸着している水分などを除去した。真空中で蒸着膜および石英基板を冷却し、十分に温度が下がった時点で炉芯から取り出した。石英基板上には、蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層（層厚：約 400 μm、面積 10 cm × 10 cm）が形成されていた。このようにして、共蒸着により支持体と蛍光体層とからなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0051】[実施例 2] 実施例 1 の (4) 蛍光体層の形成において、共蒸着に先立ち、CsBr 蒸発源のみに電子線を照射して CsBr 蛍光体母体を堆積させた（厚み：約 50 μm）こと以外は実施例 1 と同様にして、石英基板上に蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層（全層厚：約 400 μm、面積 10 cm × 10 cm）を形成した。このようにして、支持体と蛍光体層とからなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

造した。

【0052】[実施例 3] 実施例 1 の (4) 蛍光体層の形成において、共蒸着に先立ち、CsBr 蒸発源のみに電子線を照射して CsBr 蛍光体母体を堆積させた（厚み：約 50 μm）こと、そして共蒸着の際に EuBr_x のエミッション電流値を 50 mA に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、石英基板上に蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層（全層厚：約 400 μm、面積 10 cm × 10 cm）を形成した。このようにして、蒸着により支持体と蛍光体層とからなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0053】[比較例 1] 実施例 1 の (4) 蛍光体層の形成において、基板の温度を 30°C に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、石英基板上に蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層（層厚：約 400 μm、面積：10 cm × 10 cm）を形成した。このようにして、共蒸着により支持体と蛍光体層とからなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0054】[比較例 2] 実施例 1 の (4) 蛍光体層の形成において、共蒸着に先立ち、CsBr 蒸発源のみに電子線を照射して CsBr 蛍光体母体を堆積させた（厚み：約 50 μm）こと、そして共蒸着の際に EuBr_x のエミッション電流値を 10 mA に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、石英基板上に蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層（全層厚：約 400 μm、面積 10 cm × 10 cm）を形成した。このようにして、支持体と蛍光体層とからなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0055】[比較例 3] 実施例 1 において CsBr の電流値を 500 mA にした以外は同様にして、比較用の放射線像変換パネルを製造した。

【0056】[放射線像変換パネルの性能評価 1] 得られた各放射線像変換パネルの感度について評価を行った。放射線像変換パネルを室内光を遮蔽可能なカセットに収納し、これに管電圧 80 kVp の X 線を照射した。次いで、パネルをカセットから取り出した後、パネルを He-Ne レーザ光（波長：633 nm）で励起し、パネルから放出された輝尽発光光をフォトマルチプライヤで検出し、その輝尽発光量（相対値）により感度を評価した。

【0057】また、各放射線像変換パネルの蛍光体層について、X 線回折装置（理学電機株式会社製）を用いて、X 線回折測定を行ない、X 線回折パターンを得て、これより、(110) 面と (211) 面、あるいは (100) 面と (211) 面の強度比を求めた。なお、最大強度を示すピークを第 1 ピークとした。

【0058】得られた結果をまとめて図 1 および表 1 に示す。図 1 は、実施例 1～3 および比較例 1～3 の蛍光体層の X 線回折パターンを示すグラフである。

【0059】

【表1】

表1

実施例	CsBr層 (°C)	基板温度 (°C)	CsBr 電流値 (mA)	EuBr _x 電流値 (mA)	第1ピーク (110)	I ₁₁₀ / 第1ピーク	Eu 平均濃度	感度	
								熱処理前	熱処理後
実施例 1	無し	200	100	30	(110)	0.3	1×10^{-3}	10	100
実施例 2	有り	200	100	30	(110)	0.1	1×10^{-3}	15	120
実施例 3	有り	200	100	50	(110)	0.15	1×10^{-3}	12	110
					(200)	0			
比較例 1	無し	30	100	30	(200)	0.6	1×10^{-3}	10	10
比較例 2	有り	200	100	10	(110)	0.5	5×10^{-4}	7	8
比較例 3	無し	200	500	50	(211)	--	1×10^{-3}	5	5

【0060】表1の結果から、第1のピークが(110)面にあり、かつ強度比が0.4未満であるか、第1のピークが(100)面にあり、かつ強度比が0.4未満である本発明の放射線像変換パネル(実施例1~3)は、この条件を満たしていない比較のための放射線像変換パネル(比較例1~3)に比べて、感度が高いことが分る。特に、蒸着膜形成後に熱処理した場合に、本発明の放射線像変換パネルは感度が飛躍的に増加した。それに対して、(110)面の配向が強くない比較のためのパネルでは、熱処理しても感度の増加が認められなかった。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、塩化セシウム型構造を有する蛍光体からなる蛍光体層の配向面の主な成長方向が(110)あるいは(100)方向である場合に、つ

まりX線回折パターンにおいて(110)面あるいは(100)面の配向が強い場合において、感度が高い感度の高い放射線像変換パネルを得ることができる。特に、気相堆積法により形成した蛍光体層に熱処理を施すことにより、パネルの感度を飛躍的に向上させることができる。また、本発明の放射線像変換パネルは、柱状結晶性も良好であるので、鮮鋭度、粒状性など画質の優れた放射線画像を与えることができる。

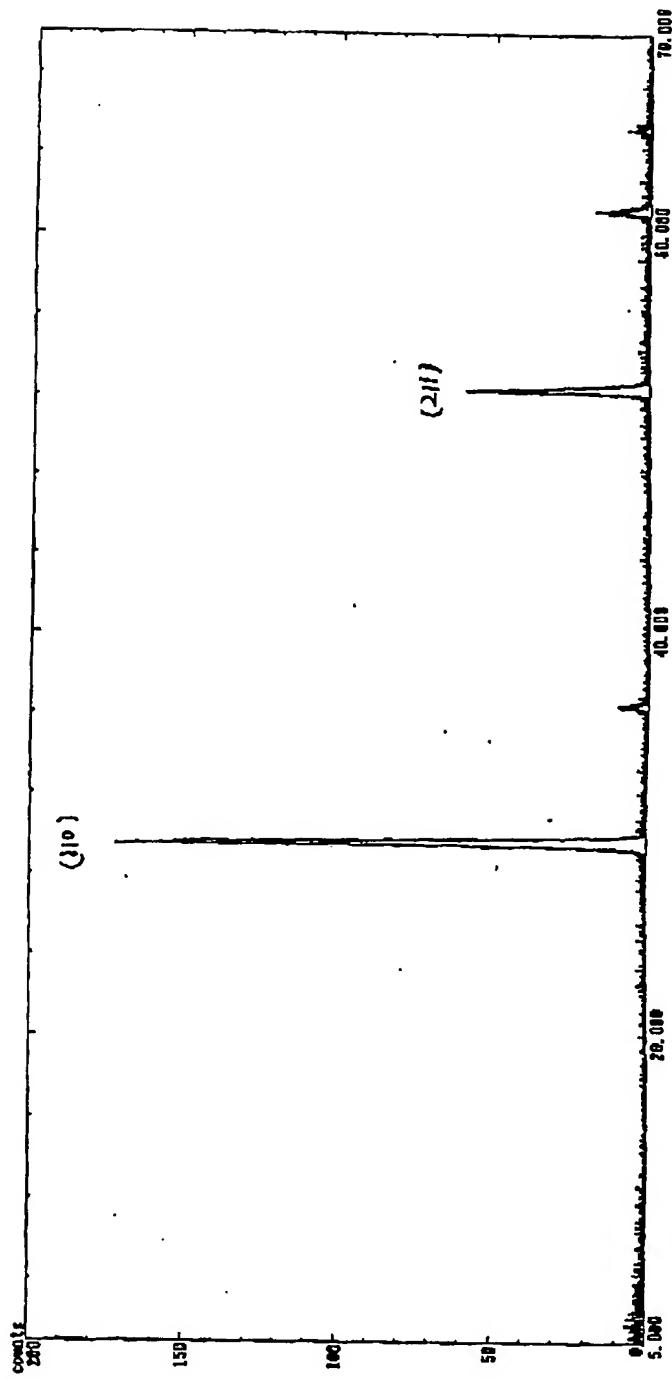
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の蛍光体層のX線回折パターンを示すグラフである。

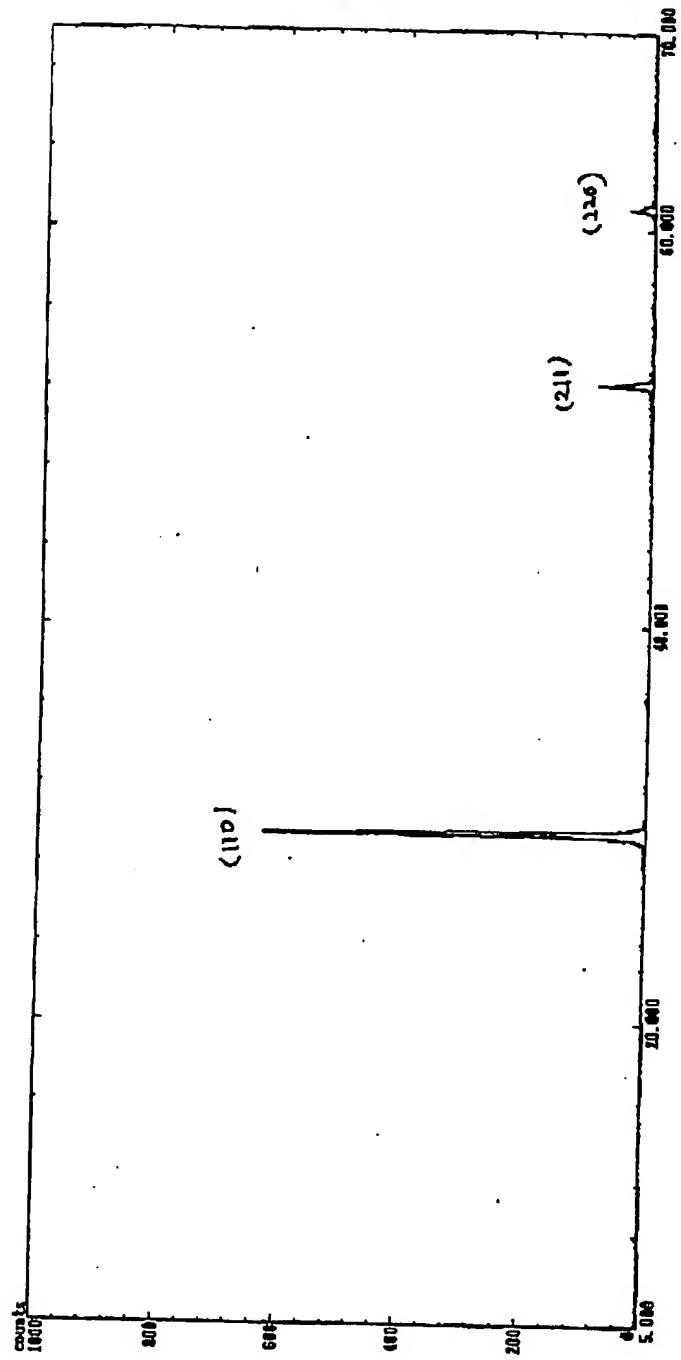
【図2】実施例2の蛍光体層のX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】実施例3の蛍光体層のX線回折パターンを示すグラフである。

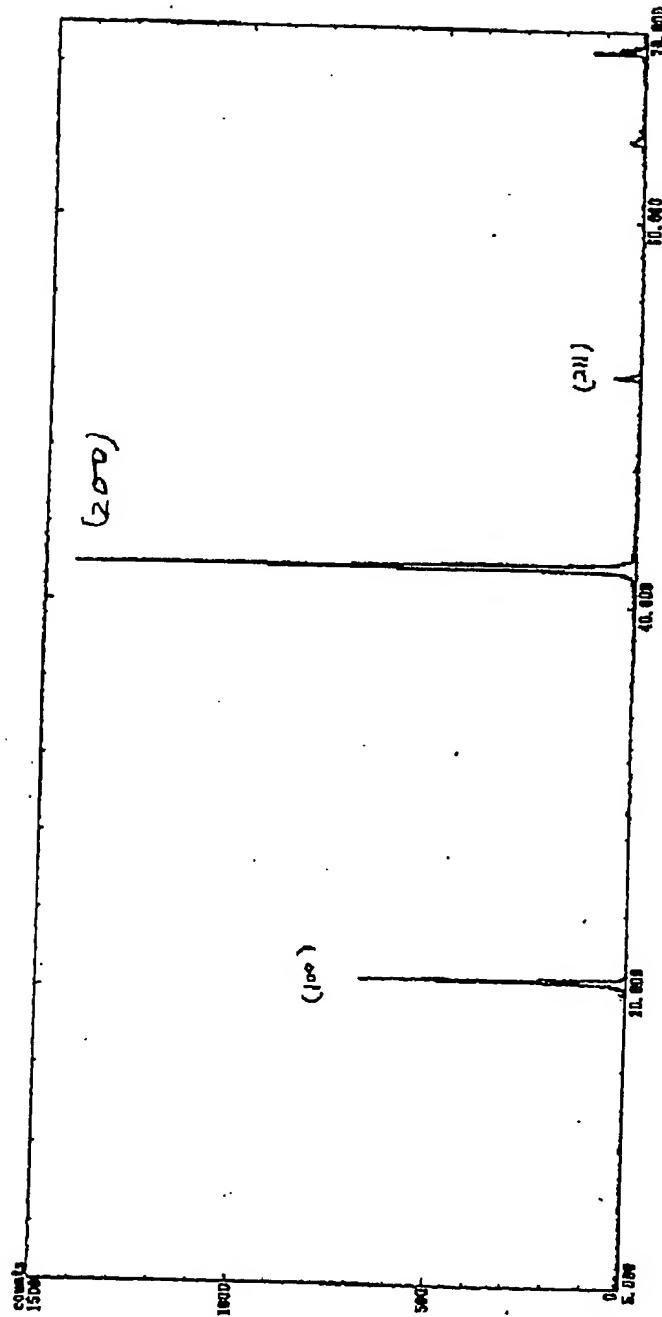
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マーク- (参考)
C 0 9 K 11/85		C 0 9 K 11/85	
G 2 1 K 4/00		G 2 1 K 4/00	M
<p>F ターク (参考) 2G083 AA03 BB01 CC02 DD02 DD11 EE03 4H001 CA08 XA04 XA09 XA12 XA17 XA20 XA21 XA28 XA29 XA30 XA35 XA38 XA39 XA48 XA53 XA55 XA56 XA57 XA58 XA59 XA60 XA61 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66 XA67 XA68 XA69 XA70 XA71 YA11 YA12 YA29 YA39 YA47 YA58 YA59 YA60 YA62 YA63 YA64 YA65 YA66 YA67 YA68 YA69 YA70 YA71 YA81 YA83</p>			